

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

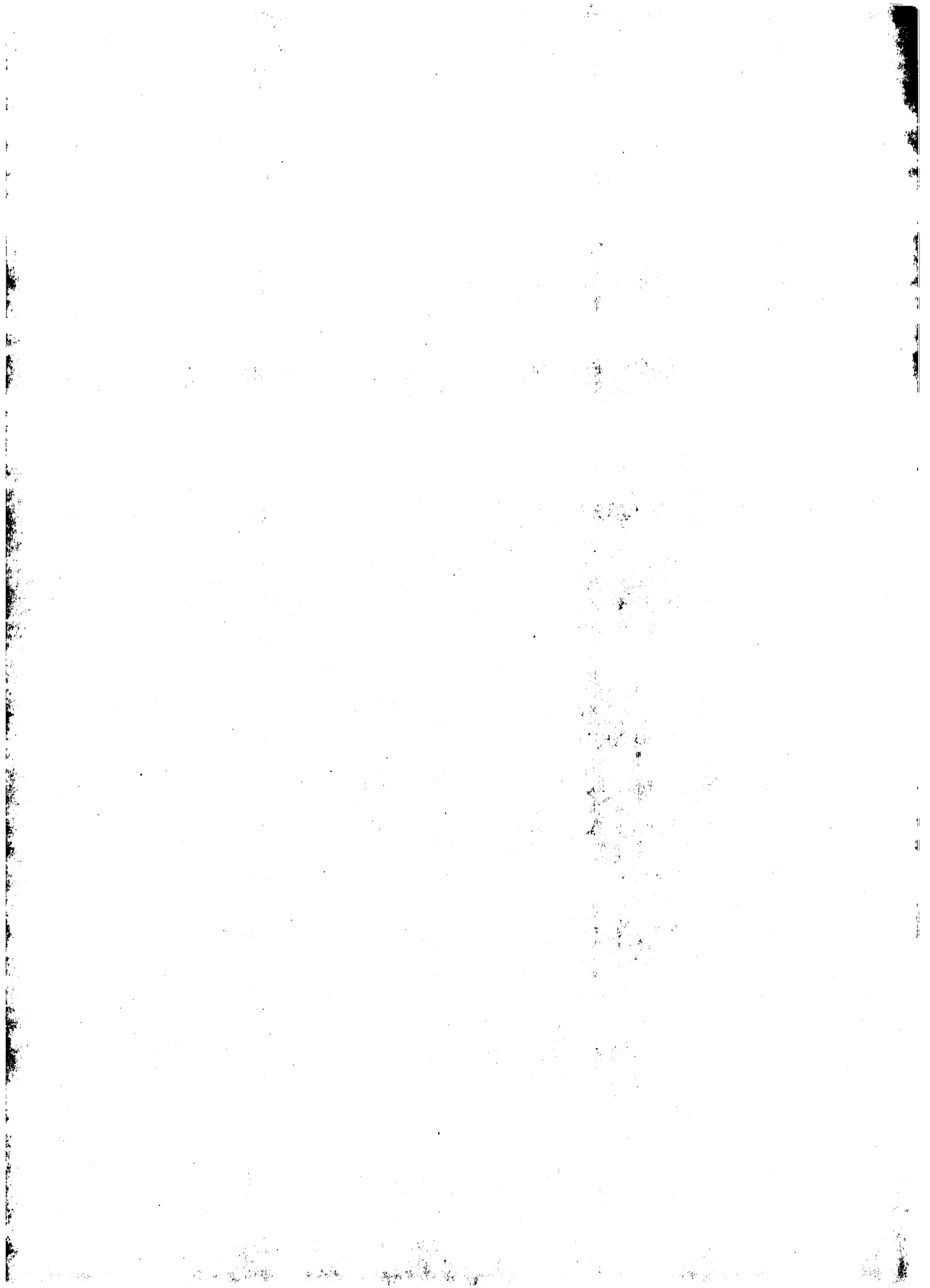
Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## 日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/01469

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 3月10日

REC'D 26 MAY 2000

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第063093号

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant(s):

住友特殊金属株式会社

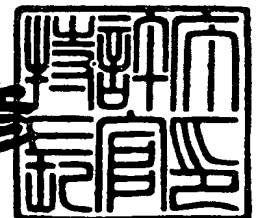
EKL

PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 5月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3034897

【書類名】 特許願

【整理番号】 30P99005

【提出日】 平成11年 3月10日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 H01L 35/14  
C10B 33/06

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社 山崎製作所内

【氏名】 貞富 信裕

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社 山崎製作所内

【氏名】 山下 治

【特許出願人】

【識別番号】 000183417

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

【氏名又は名称】 住友特殊金属株式会社

【代表者】 岡本 雄二

【代理人】

【識別番号】 100073900

【住所又は居所】 東京都中央区銀座3丁目3番12号 銀座ビル

【弁理士】

---

【氏名又は名称】 押田 良久

【電話番号】 03-3561-0274

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 055918

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710264

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱電変換材料の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Si粉末に気相成長法または放電プラズマ処理にてSiをP型及び/又はN型半導体となすための添加元素をコーティングし、P型又はN型半導体となすための添加元素を単独又は複合にて0.001原子%～20原子%含有するSi粉末となし、これを焼結し、Siが主体となるSiリッチ相の粒界に前記添加元素のリッチ相が形成された組織を有する焼結体を得る熱電変換材料の製造方法。

【請求項2】 請求項1において、Si粉末自体にP型又はN型半導体となすための添加元素が含有されている熱電変換材料の製造方法。

【請求項3】 SiにP型又はN型半導体となすための添加元素を含有したSi粉末に、SiまたはP型又はN型半導体となすための添加元素を含有するガスを用いたプラズマ処理により、SiまたはP型又はN型半導体となすための添加元素をコーティングし、P型又はN型半導体となすための添加元素を単独又は複合にて0.001原子%～20原子%含有するSi粉末となし、これを焼結し、Siが主体となるSiリッチ相の粒界に前記添加元素のリッチ相が形成された組織を有する焼結体を得る熱電変換材料の製造方法。

【請求項4】 Si粉末またはSiにP型又はN型半導体となすための添加元素を含有したSi粉末に、メカノフュージョン処理にてSiまたはP型又はN型半導体となすための添加元素を埋めこみ、P型又はN型半導体となすための添加元素を単独又は複合にて0.001原子%～20原子%含有するSi粉末となし、これを焼結し、Siが主体となるSiリッチ相の粒界に前記添加元素のリッチ相が形成された組織を有する焼結体を得る熱電変換材料の製造方法。

---

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、Siに種々の添加元素を20原子%以下含有させた焼結体からなる新規な熱電変換材料に関し、Si粉末に気相成長成膜したり、 $\text{GeH}_4$ ガスでプラズマ処理して所要組成のSi系材料の粉末を得て、これを焼結し、Siリッチ相の粒界に添

加元素のリッチ相を分散させた組織となすことにより、ゼーベック係数が極めて大きくかつ熱伝導率が小さくなり、熱電変換効率を著しく高めることが可能で、資源的に豊富なSiが主体で環境汚染が極めて少ないことを特徴とする焼結体からなる多結晶Si系熱電変換材料に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

熱電変換素子は、最近の産業界において要求の高い熱エネルギーの有効利用の観点から実用化が期待されているデバイスであり、例えば、廃熱を利用して電気エネルギーに変換するシステムや、屋外で簡単に電気を得るための小型携帯用発電装置、ガス機器の炎センサー等、非常に広範囲の用途が検討されている。

## 【0003】

この熱エネルギーから電気エネルギーへの変換効率は、性能指数 $ZT$ の関数であり、 $ZT$ が高いほど高くなる。この性能指数 $ZT$ は(1)式のように表されている。

$$ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa \quad (1) \text{式}$$

ここで、 $\alpha$ は熱電材料のゼーベック係数、 $\sigma$ は電気伝導率、 $\kappa$ は熱伝導率、そして $T$ は熱電素子の高温側( $T_H$ )と低温側( $T_L$ )の平均値で表した絶対温度である。

## 【0004】

今までに知られている熱電変換材料である $\text{FeSi}_2$ 、 $\text{SiGe}$ 等のケイ化物は資源的に豊富であるが、前者は性能指数( $ZT$ )は0.2以下でその変換効率が低くかつ使用温度範囲が非常に狭く、後者は資源的に乏しいGeの含有量が20~30at%程度でなければ熱伝導の低下は見られず、またSiとGeは全律固溶の液相線と固相線の幅広い状態をもち、溶解やZL法(Zone-Leveling)では組成を均一に作製するのが困難で工業化し難い等の理由から汎用されるには至っていない。

## 【0005】

現在、最も高い性能指数を示すスクッテルダイト型結晶構造を有する $\text{IrSb}_3$ を初め、 $\text{BiTe}$ 、 $\text{PbTe}$ 等のカルコゲン系化合物は高効率の熱電変換能力を有することが知られているが、地球環境保全の観点からみれば、これらの重金属系元素の使用は今後規制されていくことが予想される。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】

一方、Siは高いゼーベック係数を有する反面、熱伝導率が非常に高いために、高効率の熱電材料には適していないと考えられ、その熱電特性の研究はキャリア濃度 $10^{18}(\text{M}/\text{m}^3)$ 以下のSiに限られていた。

【0007】

ところが、発明者らは、Si単体に各種元素を添加すること、例えば、Siに微量の3族あるいは5族元素と少量のGeを複合添加することにより、熱伝導率を下げる事が可能で、従来から知られるSi-Ge系、Fe-Si系に比べ、ゼーベック係数が同等以上、あるいは所定のキャリア濃度で極めて高くなることを知見し、Si単体が有する本質的な長所を損ねることなく、熱電変換材料として大きな性能指数を示し高性能化できることを知見した。

【0008】

また、発明者らは、Siに種々元素を添加してP型半導体とN型半導体を作製し、その添加量と熱電特性の関係を調査検討した結果、添加量つまりキャリア濃度が $10^{18}(\text{M}/\text{m}^3)$ まではキャリアの増加と共にゼーベック係数は低下するが、 $10^{18} \sim 10^{19}(\text{M}/\text{m}^3)$ にかけて極大値を持つこと知見した。

【0009】

この発明は、発明者らが知見したこの新規なSi系熱電変換材料が有する高いゼーベック係数を有し、電気伝導度を損なうことなく、熱伝導率をさらに低下させて高性能化、あるいはさらにゼーベック係数を向上させることを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】

発明者らは、種々の添加元素を添加したSi系熱電変換材料において、高いゼーベック係数が得られる機構について鋭意調査したところ、この新規なSi系材料がSiが主体となるSiリッチ相の粒界に当該添加元素のリッチ相が形成された組織を有することを知見した。

【0011】

さらに発明者らは、結晶組織の検討を加えたところ、ゼーベック係数が高くな



るのは、結晶粒界に添加元素を凝集させ、そこでキャリアの伝導が大きくなるため、結晶粒内のSiリッチ相で高いゼーベック係数が得られることを知見した。

#### 【0012】

そこで発明者らは、ゼーベック係数を高く保ち、熱伝導率を低下させる方法として、成分系以外に結晶組織の制御を検討したところ、熔融凝固にて通常冷却あるいは急冷して得られた原料を粉碎し、その粉碎粉を例えばホットプレスまたはプラズマ焼結で成形、焼結することにより、結晶粒径を $1\sim 50\mu\text{m}$ と微細にでき、Siリッチ相と添加元素リッチ相が材料内に所要配置で分散した構造を持ち、高い性能指数を有する材料が得られることを知見した。

#### 【0013】

また、発明者は、焼結用のSi系粉末を得る方法として、Si粉末またはSiに添加元素を含有したSi粉末に、蒸着、スパッタリング、CVDなどの気相成長法または放電プラズマ処理にて添加元素をコーティングしたり、添加元素を含有するガスを用いたプラズマ処理により添加元素をコーティングしたり、メカノフュージョン処理にて添加元素を埋めこみ、P型又はN型半導体となすための添加元素を単独又は複合にて0.001原子%～20原子%含有するSi粉末となし、これを焼結し、Siが主体となるSiリッチ相の粒界に前記添加元素のリッチ相が形成された組織を有する焼結体からなる熱電変換材料を得ることができることを知見し、この発明を完成した。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

この発明による熱電変換材料の特徴である、Siが主体となるSiリッチ相の粒界に前記添加元素のリッチ相が形成された組織について説明すると、高純度Si (10N)へのGe(4N)の添加量を種々変えてアーク溶解により $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 溶湯(at%)を作製し、その溶解後の冷却速度を50K/sec～200K/secと急冷して試料用基板を作製し、結晶組織をEPMAで観察したところ、 $x=0.03$ の場合、図1Aに示すごとく、写真の黒いところは添加元素を含むがほとんどがSiであり、Siが主体となるSiリッチ相であって、写真の白いところが添加元素Geのリッチ相であり、Siリッチ相の粒界にGeのリッチ相が分散あるいは多く形成された組織であることが分かる。

【0015】

また、上記 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 溶湯にはPを微量ドーピングしていたが、このPのみを観察したところ、EPMA写真を図1Bに示すごとく、白いところがドーピングしたPの存在箇所を示し、上述した図1AのGeリッチ相が形成されたSiリッチ相の粒界と同位置にPが偏析した組織であることが分かる。

【0016】

要するに、この発明による熱電変換材料の組織は、図2の模式図に示すごとく、Siのみ、または添加元素を含むがほとんどがSiであり、Siが主体となるSiリッチ相と、このSiリッチ相の粒界に添加元素が偏析した添加元素リッチ相とが形成された組織である。

【0017】

なお、溶解後の冷却速度を50K/secで冷却して試料用基板を作製し、その後基板を粉砕して、平均粒径30  $\mu\text{m}$ の粉末となし、放電プラズマ処理にて添加元素をコーティングした $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  (at%)粉末を作製し、さらに1250~1350℃で焼結して得た、試料の結晶組織をEPMAで観察した結果、溶融凝固による図1と同様組織であること、さらにSiリッチ相のサイズが10~100  $\mu\text{m}$ と比較的小さいことを確認した。

【0018】

また、Geに変えてPやBの添加元素の結晶粒界への析出とn型とp型Siのキャリア濃度との関係を調査したところ、添加量とキャリア濃度との相関は一致して増加することを確認し、Siリッチ相の粒界に前記添加元素のリッチ相が形成された組織によって、結晶粒界に添加元素を凝集させ、そこでキャリアの伝導を大きくし、結晶粒内のSiリッチ相で高いゼーベック係数が得られることを確認した。

【0019】

さらに、このSi系熱電変換材料の熱伝導率は、キャリア濃度を増加させるに従って小さくなることを確認した。これは結晶中の添加元素による不純物の局在フォノンの散乱により $\kappa_{\text{ph}}$ が低下したためであると考えられる。

【0020】

焼結体からなるSi系熱電変換材料の特徴であるSiリッチ相の粒界にGeなどの添加元素のリッチ相が分散、形成された組織は、焼結時に原料粉末粒子内あるいは表面に着設している添加元素の偏析が起こり形成されるものであり、また焼結用粉末自体の結晶組織を同様組織としておくことも有効で、これは溶製後の冷却速度の制御によって得られ、急冷により結晶粒径は比較的小さく抑えられ、結晶粒界に適度なSi以外の添加元素の偏析が起こり、これによって高い電気伝導率にもかかわらず、高いゼーベック係数を示す材料、粉末が得られ、この粉末を用いて焼結することにより、焼結時の添加元素の偏析がより容易にかつ有効になり、高いゼーベック係数を示す焼結体のSi系熱電変換材料が得られる。

## 【0021】

この発明において、上記のごとく結晶粒界に適度なSi以外の添加元素の偏析が少ない原料粉末であっても、焼結時に所要の偏析が発生して、目的の組織を得ることができるため、Si系溶解材の冷却速度は、特に限定されるものでない。

## 【0022】

この発明において、SiまたはSi系粉末を得るための冷却方法としては、鑄塊のまま冷却する方法、あるいは引き上げながら冷却する方法、例えば、公知の単結晶シリコンを得るためのCZ法、FZ法を利用して、多結晶シリコンが得られる条件で引上げ、冷却する方法が採用できる。また、前述のZL法にて製造することも可能である。

## 【0023】

さらに、Si系溶解材を浅いプレートに流し込み冷却してより薄板を作製する方法や、公知のメルトクエンチ法などのロール冷却法を利用して、所要厚みの薄板が得られるよう冷却速度を制御するなど、いずれの方法であっても採用できる。

## 【0024】

また、SiまたはSi系粉末を得るため、メルトクエンチなどのロール冷却法にてリボンを製造して粉末化したり、ガスアトマイズなどの噴霧法などの方法で直接粉末を得ることができ、いずれも結晶粒径を $1\sim 50\mu\text{m}$ と微細にでき、熱伝導率を低下させることが可能である。

## 【0025】

この発明は、Siのみあるいは所要組成となしたSi系溶解原料を、アーク溶解法、高周波溶解法にて溶解し、鑄造した鑄塊、薄板を粉碎して得られた所要粒度のSiまたはSi系粉末粒の表面に不足する添加元素を付着させておき、これを焼結して所要組成でかつ図2に示すSiリッチ相の粒界に添加元素リッチ相が分散、形成された組織を得るものである。

【0026】

Si粉末またはSiに添加元素を含有したSi粉末の表面に添加元素をコーティングする方法は、公知の蒸着、スパッタリング、CVDなどの気相成長法、放電プラズマ処理法、添加元素を含有するガスを用いたプラズマ処理法などいずれの成長、成膜、固着、付着手段も採用でき、さらにメカノフュージョン処理にてSi粉末の表面に添加元素を埋めこむ方法も採用できる。

【0027】

この発明で添加元素のコーティングとは、Si粒表面への完全な成膜から単にSi粒表面に添加元素粒が付着しているものまで意味する。すなわち、完全でなくとも焼結処理時までSi粒表面に添加元素粒が付着していればよいのであり、また、後述するように添加元素はいずれの元素も添加できるため、元素の種類によって採用される手段が選択可能な場合から、限定されるなど種々のケースが想定され、さらに、複合添加する場合の組み合わせる元素によって選定した手段の処理条件も種々異なるため、目的とする組成に応じて上記手段、条件を適宜選定する必要がある。

【0028】

例えば図3Aに示す例は、前述の方法で、鑄塊、薄板を粉碎して所定の粒度となしたSi粉末あるいは噴霧法で直接得たSi粉末のSi粒表面に添加元素を固着させたもので、固着方法は後述するような成長、成膜方法のいずれの手段であってもよく、固着量は焼結後に目的とする組成となるように適宜選定するとよい。また、Si粒自体に所要の添加元素が含有されているSi系粒であっても同様に処理できる。かかる所要の添加元素を表面に固着したSi粒からなるSi粉末を用いて焼結することにより、図2に示すSiリッチ相の粒界に添加元素リッチ相が分散、形成された組織を得ることができる。

## 【0029】

また、図3Bに示す例は、Si粒表面にメカノフュージョン処理にて添加元素を埋め込み、Si粒をSiリッチ粒となしたもので、所要の添加元素を表面に埋め込んだSiリッチ粒からなるSiリッチ粉末を用いて焼結することにより、図2に示すSiリッチ相の粒界に添加元素リッチ相が分散、形成された組織を得ることができる。

## 【0030】

この発明において、焼結方法は、Siの融点近傍の1200～1350℃程度で焼成できれば、いずれの方法でもよく、圧縮成形してから焼結する通常焼成法、圧縮成形しながら焼結するホットプレス、放電プラズマ焼結などの公知の焼結手段を適宜選定できる。なお、選定した焼結手段に応じて、真空又は不活性ガス中の雰囲気、温度は1200～1350℃、焼結時間は0.5時間以上保持する好適条件を適宜選定するとよい。

## 【0031】

この発明による熱電変換材料は、焼結により、ダイヤモンド型結晶構造を有する多結晶Si半導体中に各種不純物を添加した組織となして、キャリアー濃度を調整することにより、Si単体が有する本来的な長所を損ねることなく、電気抵抗を下げ、ゼーベック係数を向上させて、性能指数を飛躍的に高めたP型半導体とN型半導体の高効率のSi系熱電変換材料である。

## 【0032】

ここで、熱電変換材料の用途を考慮すると、熱源、使用箇所や形態、扱う電流、電圧の大小などの用途に応じて異なる条件によって、ゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率などの特性のいずれかに重きを置く必要が生じるが、この発明の熱電変換材料は、選択元素の添加量によりキャリアー濃度を選定できる。

## 【0033】

例えば、前述の添加元素 $\alpha$ の元素を単独又は複合して0.001原子%～0.5原子%含有して、キャリアー濃度が $10^{17} \sim 10^{20} (\text{M}/\text{m}^3)$ であるP型半導体を得られ、また、添加元素 $\alpha$ を0.5原子%～5.0原子%含有して、キャリアー濃度が $10^{19} \sim 10^{21} (\text{M}/\text{m}^3)$ であるP型半導体を得られる。

## 【0034】

同様に、前述の添加元素 $\beta$ の元素を単独又は複合して0.001原子%~0.5原子%含有して、キャリアー濃度が $10^{17} \sim 10^{20} (\text{M}/\text{m}^3)$ であるN型半導体を得られ、また、添加元素 $\beta$ を0.5原子%~10原子%含有して、キャリアー濃度が $10^{19} \sim 10^{21} (\text{M}/\text{m}^3)$ であるN型半導体を得られる。

## 【0035】

前述の添加元素 $\alpha$ あるいは添加元素 $\beta$ の元素を含有させて、キャリアー濃度が $10^{19} \sim 10^{21} (\text{M}/\text{m}^3)$ となるように0.5~5.0原子%添加したとき、高効率な熱電変換素子を得られ、優れた熱電変換効率を有するが、その熱伝導率が室温で50~150W/m・K程度であり、熱伝導率を低下させることができれば、さらに性能指数ZTを向上させることが期待できる。

## 【0036】

一般に、固体の熱伝導率はフォノンによる伝導とキャリアーによる伝導との和で与えられる。Si系半導体の熱電変換材料の場合、キャリアー濃度が小さいため、フォノンによる伝導が支配的となる。よって、熱伝導率を下げるためにはフォノンの吸収または散乱を大きくしてやる必要がある。フォノンの吸収または散乱を大きくするためには、結晶粒径や結晶構造の規則性を乱してやることが効果的である。

## 【0037】

Siに、3族元素と5族元素の各々を少なくとも1種ずつ添加して、キャリアー濃度を $10^{19} \sim 10^{21} (\text{M}/\text{m}^3)$ に制御することにより、Si中のキャリアー濃度を変えずに結晶構造を乱してやることが可能で、熱伝導率を30~90%低下させ、室温で150W/m・K以下にすることができ、高効率な熱電変換材料を得られる。

## 【0038】

また、上記構成の熱電変換材料において、3族元素を5族元素より0.3~5原子%多く含有させるとP型半導体を得られ、5族元素を3族元素より0.3~5原子%多く含有させるとN型半導体を得られる。

## 【0039】

さらに、3族元素と5族元素以外で熱伝導率の低下が達成できるか検討したところ、Siに、3-5族化合物半導体あるいは2-6族化合物半導体を添加して、さらに

3族元素または5族元素の少なくとも1種を添加し、キャリア濃度を $10^{19} \sim 10^{21}$  ( $\text{M}/\text{m}^3$ )に制御することにより、Si中のキャリア濃度を変えずに結晶構造を乱してやることが可能で、熱伝導率が室温で $150\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 以下にすることができ、高効率な熱電変換材料が得られる。

## 【0040】

また、Siへの他の添加元素について種々検討した結果、SiにGe, C, Snの4族元素を0.1~5原子%含有し、Siの元素の一部を原子量の異なる4族元素に置換させてやることにより、結晶中のフォノンの散乱が大きくなり、半導体の熱伝導率を20~90%低下させ、室温で $150\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 以下にすることが可能であること、さらに3族元素を0.1~5.0原子%含有させてP型半導体となした熱電変換材料、さらに5族元素を0.1~10原子%含有させてN型半導体となした熱電変換材料が得られる。

## 【0041】

この発明の熱電変換材料において、以上の3族元素や5族元素以外の元素で、同様にSiに添加可能であるかを調査したところ、P型、N型半導体になるものであれば、特に制限されるものはないが、あまりイオン半径の異なる元素を添加すると、ほとんどが粒界相に析出してしまうので、イオン半径はSiのそれに比較的近い元素が好ましく、P型半導体となすための添加元素 $\alpha$ として、また、N型半導体となすための添加元素 $\beta$ として、以下のグループの元素の単独又は複合添加が特に有効であることを確認した。

## 【0042】

添加元素 $\alpha$ としては、添加元素A(Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl)、遷移金属元素 $M_1$  ( $M_1$ : Y, Mo, Zr)の各群であり、添加元素 $\beta$ としては、添加元素B(N, P, As, Sb, Bi, O, S, Se, Te)、遷移金属元素 $M_2$  ( $M_2$ : Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au、但しFeは10原子%以下)、希土類元素RE (RE: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu)の各群がある。

## 【0043】

またさらに、P型半導体となすための添加元素 $\alpha$ とN型半導体となすための添加元素 $\beta$ を、各群より少なくとも1種ずつ総量で0.002原子%~20原子%含有し、例えば、P型半導体を得るには、添加元素 $\alpha$ の総量が添加元素 $\beta$ のそれを超えてP型半

導体となるのに必要量だけ含有すれば、各群の組合せは任意に選定できる。

【0044】

【実施例】

実施例1

P型およびN型のSi熱電変換半導体の母粒子を作製するために、高純度Si(10N)と添加元素を表1に示すように配合した後、黒鉛るつぼを用いて高周波溶解炉で真空溶解した。溶解後10mm厚みの鋳型に鋳込み、その後インゴットを砕いた後、スタンプミルおよびボールミルにて平均粒径10~50 $\mu\text{m}$ に粉碎した。ボールミルは湿式でキシレン溶媒を用いた。粉碎した粉末(母粒子)を $10^{-3}$ Torrの真空チャンバーに挿入し、表面に表1に示す元素をコーティング(膜厚10~100 $\mu\text{m}$ )させた。

【0045】

得られた粉末を1325K $\times$ 1時間、1000kgf/cm<sup>2</sup>、Ar中でホットプレスを行い焼結体を得た。焼結体試料を5 $\times$ 5 $\times$ 15mm、10 $\times$ 10 $\times$ 2mm、外径10 $\times$ 2mmの形状に切断加工し、それぞれのゼーベック係数、ホール係数(キャリアー濃度と電気伝導率を含む)、熱伝導率を測定した。1100Kにおける測定値と、性能指数( $ZT=S^2T/\rho\kappa$ )を表2に示す。

【0046】

ゼーベック係数は、昇温しながら高温部と低温部の温度差を約6Kになるように設定し、試料の熱起電力をデジタルマルチメーターで測定した後、温度差で割った値として求めた。また、ホール係数の測定は、交流法により行い、キャリアー濃度と同時に四端子法により電気抵抗を測定した。熱伝導率は、レーザーフラッシュ法により測定を行った。

【0047】

---

実施例2

P型およびN型のSi熱電変換半導体の母粒子を作製するために、高純度Si(10N)と添加元素を表3に示すように配合した後、黒鉛るつぼを用いて高周波溶解炉で真空溶解した。溶解後10mm厚みの鋳型に鋳込み、板状インゴットを得た。その後インゴットを粉碎し、さらにスタンプミルおよびジェットミルにて平均粒径1~10 $\mu\text{m}$ に微粉碎した。ジェットミルはN<sub>2</sub>ガスを用い、圧力は7kgf/mm<sup>2</sup>で行った。



## 【0048】

得られた粉末((母粒子))をチャンバー内に入れ、 $\text{SiH}_4$ ガスまたは $\text{GeH}_4$ ガスでプラズマ処理し、粉末にB、Al、Ga、P、As、Sbをコーティングさせた。

## 【0049】

コーティングされた原料粉末を $5 \times 5 \times 15\text{mm}$ 、 $10 \times 10 \times 2\text{mm}$ 、外径 $10 \times 2\text{mm}$ の形状に $2000\text{kgf/cm}^2$ の圧力で圧縮成形し、 $1325\text{K} \times 5$ 時間、真空中で焼結を行った。その焼結体のゼーバック係数、ホール係数(キャリア濃度と電気伝導率を含む)、熱伝導率を実施例1と同測定法にて測定した。 $1100\text{K}$ における測定値と、性能指数( $ZT = S^2 T / \rho \kappa$ )を表4に示す。

## 【0050】

## 実施例3

P型およびN型のSi熱電変換半導体の母粒子を作製するために、高純度Si(10N)と添加元素を表5に示すように配合した後、黒鉛るつぼを用いて高周波溶解炉で真空溶解した。溶解後 $10\text{mm}$ 厚みの鋳型に鋳込み、板状インゴットを得た。その後インゴットを粉砕し、さらにスタンプミルおよびボールミルにて平均粒径 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ に微粉砕した。ボールミルは湿式でキシレン溶媒を用いた。

## 【0051】

また、Siの周りにコーティングさせる子粒子を作製するために、高純度Si(10N)と添加元素を表5に示すように配合した後、黒鉛るつぼを用いて高周波溶解炉で真空溶解した。溶解された溶湯は内径 $3\text{mm}$ のノズルから出湯し、その溶湯にArガスを $30\text{kgf/cm}^3$ で吹きつけて急冷し、平均粒径 $30 \sim 100 \mu\text{m}$ であった。得られた母粒子に子粒子をメカノフュージョンにて子粒子が所定の重量比に成るようにコーティングさせた。

## 【0052】

コーティングされた原料粉末をAr雰囲気中で放電プラズマ焼結した。焼結条件は $1325\text{K} \times 3$ 分間であった。焼結した試料は、 $5 \times 5 \times 15\text{mm}$ 、 $10 \times 10 \times 2\text{mm}$ 、外径 $10 \times 2\text{mm}$ の形状に切断加工し、それぞれのゼーバック係数、ホール係数(キャリア濃度と電気伝導率を含む)、熱伝導率を実施例1と同測定法にて測定した。 $1100\text{K}$ における測定値と、性能指数( $ZT = S^2 T / \rho \kappa$ )を表6に示す。

【0053】

【表1】

No.	母粒子の組成	母粒子の粒径(μm)	添加元素	コーティング膜厚(nm)	焼結温度(K)	焼結時間(時間)
1	Si	10	B	10	1325	1
2	Si	30	B	30	1325	1
3	Si	30	Al	50	1325	1
4	Si <sub>0.97</sub> Ge <sub>0.03</sub>	10	B	10	1325	1
5	Si <sub>0.97</sub> Ge <sub>0.03</sub>	30	B	30	1325	1
6	Si <sub>0.97</sub> Ge <sub>0.03</sub>	30	Ga	50	1325	1
7	Si	10	P	30	1325	1
8	Si	30	P	60	1325	1
9	Si	30	As	90	1325	1
10	Si <sub>0.97</sub> Ge <sub>0.03</sub>	10	P	30	1325	1
11	Si <sub>0.97</sub> Ge <sub>0.03</sub>	30	P	60	1325	1
12	Si <sub>0.97</sub> Ge <sub>0.03</sub>	30	Sb	90	1325	1

【0054】

【表2】

No.	ゼーベック係数 (mV/K)	電気抵抗率 $\times 10^{-5}$ ( $\Omega \cdot m$ )	熱伝導率 (W/m·K)	性能指数 (ZT)
1	0.267	1.31	29	0.21
2	0.259	1.28	31	0.19
3	0.234	1.41	35	0.12
4	0.271	1.35	9	0.66
5	0.269	1.33	11	0.54
6	0.289	1.42	10	0.65
7	-0.301	1.30	30	0.26
8	-0.299	1.28	32	0.24
9	-0.293	1.32	37	0.19
10	-0.309	1.34	9	0.87
11	-0.306	1.30	10	0.79
12	-0.329	1.48	10	0.80

【0055】

【表3】

No.	母粒子の 組成	母粒子の 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	添加 元素	コーティング 膜厚 (nm)	焼結温度 (K)	焼結時間 (時間)
21	Si	3	B	3	1325	5
22	Si	10	B	10	1325	5
23	Si	10	Al	15	1325	5
24	Si <sub>0.97</sub> Ge <sub>0.03</sub>	3	B	3	1325	5
25	Si <sub>0.97</sub> Ge <sub>0.03</sub>	10	B	10	1325	5
26	Si <sub>0.97</sub> Ge <sub>0.03</sub>	10	Ga	15	1325	5
27	Si	3	P	10	1325	5
28	Si	10	P	20	1325	5
29	Si	10	As	30	1325	5
30	Si <sub>0.97</sub> Ge <sub>0.03</sub>	3	P	10	1325	5
31	Si <sub>0.97</sub> Ge <sub>0.03</sub>	10	P	20	1325	5
32	Si <sub>0.97</sub> Ge <sub>0.03</sub>	10	Sb	30	1325	5

【0056】

【表4】

No.	ゼーベック係数 (mV/K)	電気抵抗率 $\times 10^{-5}$ ( $\Omega \cdot m$ )	熱伝導率 (W/m·K)	性能指数 (ZT)
21	0.271	1.39	24	0.24
22	0.262	1.31	29	0.20
23	0.237	1.46	31	0.14
24	0.273	1.40	8	0.73
25	0.271	1.37	10	0.59
26	0.291	1.46	10	0.64
27	-0.303	1.35	26	0.29
28	-0.301	1.32	29	0.26
29	-0.295	1.37	32	0.22
30	-0.311	1.39	8	0.96
31	-0.309	1.36	9	0.86
32	-0.331	1.52	9	0.88

【0057】

【表5】

No.	母粒子の組成	母粒子の粒径(μm)	子粒子の組成	子粒子の粒径(μm)	焼結温度(K)	焼結時間(sec)
41	Si	10	B	1	1325	180
42	Si	30	B	3	1325	180
43	Si	30	Al	3	1325	180
44	Si	10	Ge0.9B0.1	1	1325	180
45	Si	30	Ge0.9B0.1	3	1325	180
46	Si	30	Ge0.9Ga0.1	3	1325	180
47	Si	10	P	1	1325	180
48	Si	30	P	3	1325	180
49	Si	30	As	3	1325	180
50	Si	10	Ge0.8P0.2	1	1325	180
51	Si	30	Ge0.8P0.2	3	1325	180
52	Si	30	Ge0.8Sb0.2	3	1325	180

【0058】

【表6】

No.	ゼーベック係数 (mV/K)	電気抵抗率 $\times 10^{-5}$ ( $\Omega \cdot m$ )	熱伝導率 (W/m·K)	性能指数 (ZT)
41	0.273	1.40	28	0.21
42	0.265	1.33	31	0.19
43	0.240	1.49	33	0.13
44	0.275	1.42	9	0.65
45	0.274	1.39	10	0.59
46	0.294	1.48	10	0.64
47	-0.304	1.37	28	0.27
48	-0.302	1.35	30	0.25
49	-0.297	1.39	33	0.21
50	-0.314	1.41	9	0.85
51	-0.312	1.39	10	0.77
52	-0.333	1.54	10	0.79

【0059】

【発明の効果】

この発明による熱電変換材料は、主体のSiが地球環境、地球資源さらに安全性の点からも優れており、しかも比重が小さく軽いために自動車用の熱電変換素子として非常に好都合であり、またバルク状のSiは耐食性に優れているために、表面処理等が不要であるという利点がある。

【0060】

この発明による熱電変換材料は、Siを主体に用いることから、高価なGeを多量

に含んだSi-Ge系材料よりも安価であり、Fe-Si系よりも高い性能指数が得られる。さらに、この発明に用いるSiは、半導体デバイス用に比べてはるかに純度が低いために原料は比較的安価に入手でき、生産性が良く、品質が安定した安価な熱電変換材料が得られる。

【0061】

この発明による熱電変換材料は、キャリアー濃度の大きいところでゼーベック係数が大きく、電気抵抗も小さいSiの特徴を活かし、且つ熱伝導率の大きい欠点を大幅に低下させて、性能指数の大きな材料を得るのに有効な方法である。また、添加元素の種類や量によりその物性値を制御できる利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】

この発明による熱電変換材料の結晶組織をEPMAで観察した写真であり、Aは添加元素Geの偏折、Bは添加元素Pの偏折を示す。

【図2】

この発明による熱電変換材料の結晶組織を示す模式説明図である。

【図3】

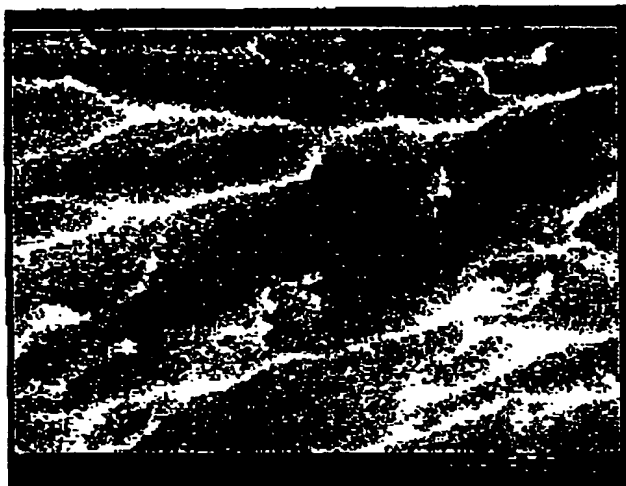
この発明による熱電変換材料粉末のSi粒の状態を示す模式説明図であり、Aは表面に添加元素を有する場合、Bは添加元素が埋めこまれた場合を示す。



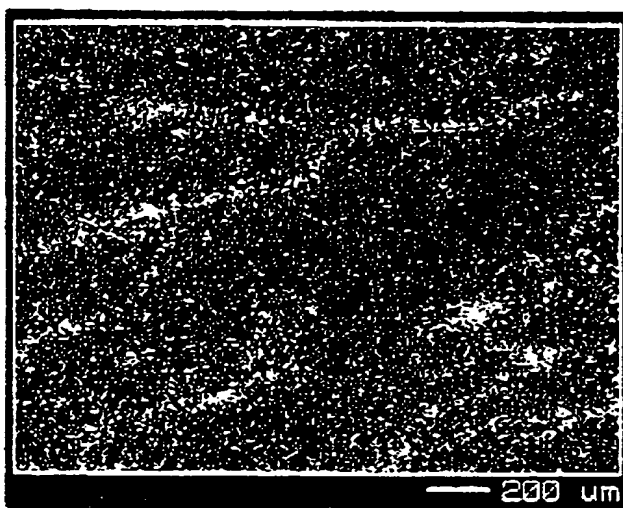
【書類名】 図面

【図1】

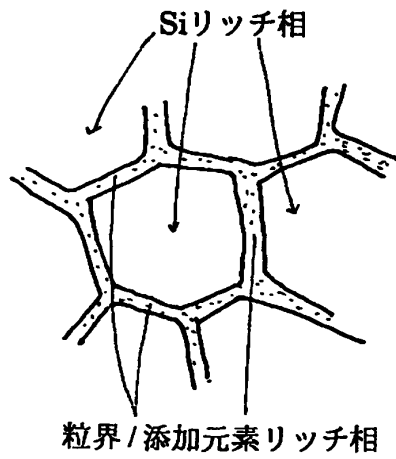
A



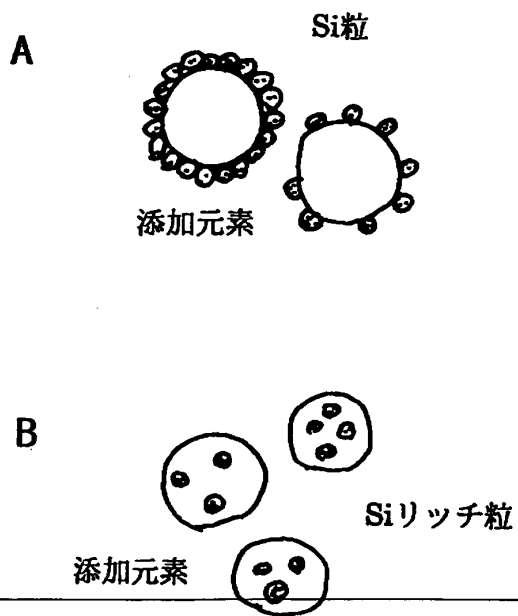
B



【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Siに種々の添加元素を20原子%以下含有させた新規なSi系熱電変換材料が有する高いゼーベック係数を有し、電気伝導度を損なうことなく、熱伝導率をさらに低下させて高性能化、あるいはさらにゼーベック係数を向上させる。

【解決手段】 Si粉末に気相成長成膜したり、 $\text{GeH}_4$ ガスでプラズマ処理して所要組成のSi系材料の粉末を得て、これを焼結し、Siリッチ相の粒界に添加元素のリッチ相を分散させた組織となすことにより、ゼーベック係数が極めて大きくかつ熱伝導率が小さくなり、熱電変換効率を著しく高めることが可能で、資源的に豊富なSiが主体で環境汚染が極めて少ない焼結体からなる多結晶Si系熱電変換材料を得る。

【選択図】 図2

特平11-063093

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183417]

1. 変更年月日 1990年 8月13日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

氏 名 住友特殊金属株式会社